# This Page Is Inserted by IFW Operations and is not a part of the Official Record

### **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

### IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning documents will not correct images, please do not report the images to the Problem Image Mailbox.

THIS PAGE BLANK (USPTO)





### BREVET D'INVENTION

#### **CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION**

#### COPIE OFFICIELLE

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

**0 8 QCT. 2001**Fait à Paris, le

Pour le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle Le Chef du Département des brevets

Martine PLANCHE

INSTITUT
NATIONAL DE
LA PROPRIETE

26 bis, rue de Saint Petersbourg 75800 PARIS cedex 08 Téléphone : 33 (1) 53 04 53 04 Télécopie : 33 (1) 42 93 59 30 www.inpi.fr THIS PAGE BLANK (USPTO)



75800 Paris Cedex 08

#### BREVET D'INVENTION CERTIFICAT D'UTILITE



Code de la propriété intellectuelle - Livre VI

#### REOUÊTE EN DÉLIVRANCE 1/2

Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 94 86 54 Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire Réservé à l'INPI TE NOM ET ADRESSE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE REMISE DES PIÈCES À QUI LA CORRESPONDANCE DOIT ÊTRE ADRESSÉE DATE 14 NOV 2000 LIEU 75 INPI PARIS CABINET FLECHNER Nº D'ENREGISTREMENT NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI 0014589 22 Avenue de Friedland DATE DE DÉPÔT ATTRIBUÉE 14/11/00 75008 PARIS PAR L'INPI Vos références pour ce dossier 53 667 (facultatif) ■ N° attribué par l'INPI à la télécopie Confirmation d'un dépôt par télécopie 2 NATURE DE LA DEMANDE Cochez l'une des 4 cases suivantes X) Demande de brevet Demande de certificat d'utilité Demande divisionnaire N٥ Date Demande de brevet initiale N° Date ou demande de certificat d'utilité initiale Transformation d'une demande de brevet européen Demande de brevet initiale 3 TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum) PROCEDE DE PREPARATION D'ADJUVANTS DE SOLUBILISATION A PARTIR D'HUILES DE FUSEL ET D'OSES. Pays ou organisation **4** DÉCLARATION DE PRIORITÉ Ν° Date **OU REOUÊTE DU BÉNÉFICE DE** Pays ou organisation LA DATE DE DÉPÔT D'UNE Ν° Date Pays ou organisation **DEMANDE ANTÉRIEURE FRANÇAISE** Date / \_\_/\_ S'il y a d'autres priorités, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite» S'il y a d'autres demandeurs, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite» 5 DEMANDEUR Nom ou dénomination sociale AGRO INDUSTRIE RECHERCHES ET DEVELOPPEMENTS (A.R.D.) Prénoms Société Anonyme Forme juridique N° SIREN 3 5 0 5 0 4 8 1 7 7, 3, 1, Z Code APE-NAF Adresse Code postal et ville 51110 POMACLE Pays France Nationalité Française N° de téléphone (facultatif) N° de télécopie (facultatif) Adresse électronique (facultatif)



### BREVET D'INVENTION CERTIFICAT D'UTILITÉ



REQUÊTE EN DÉLIVRANCE 2/2

DB 540 W /260899		
53 667		
CABINET FLECHNER		
22 Avenue de Friedland		
75008 PARIS		
01 43 59 66 67		
01 43 59 02 65		
☐ Oui ☑ Non Dans ce cas fournir une désignation d'inventeur(s) séparée		
Uniquement pour une demande de brevet (y compris division et transformati n)		
at 🗵 é 🗆		
Paiement en deux versements, uniquement pour les personnes physiqu s  Oui  Non		
Uniquement pour les personnes physiques		
☐ Requise pour la première fois pour cette invention (joindre un avis de non-imposition)		
☐ Requise antérieurement à ce dépôt (joindre une copie de la décision d'admission pour cette invention ou indiquer sa référence):		
CABINET FLECHNER  VISA DE LA PRÉFECTURE  OU DE L'INPI		
Mandataire \\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\		
C.P.I. 92-1085  BERNOUIS		

La loi n°78-17 du 6 janvier 1978 relative à l'informatique, aux fichiers et aux libertés s'applique aux réponses faites à ce formulaire. Elle garantit un droit d'accès et de rectification pour les données vous concernant auprès de l'INPI.



#### BREVET D'INVENTION

#### CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI



DÉPARTEMENT DES BREVETS

#### DÉSIGNATION D'INVENTEUR(S) Page N° ..1/1..

26 bis, rue de Saint Pétersbourg 75800 Paris Cedex 08 Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 94 86 54 (Si le demandeur n'est pas l'inventeur ou l'unique inventeur)

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire DB 113 W / 260899 V s références pour ce dossier 53 667 (facultatif) 0014589 N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL

TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum)

PROCEDE DE PREPARATION D'ADJUVANTS DE SOLUBILISATION A PARTIR D'HUILES DE FUSEL ET D'OSES.

LE(S) DEMANDEUR(S) :

AGRO INDUSTRIE RECHERCHES ET DEVELOPPEMENTS (A.R.D.)

DESIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) : (Indiquez en haut à droite «Page N° 1/1» S'il y a plus de trois inventeurs, utilis z un formulaire identique et numérotez chaque page en indiquant le nombre total de pages).

udiis a un ioi				
Nom	and the second s	BERTHO		
Prénoms		Jean-Noël		
Adresse	Rue	9, rue de Perpignan		
	Code postal et ville	08300 NEUFLIZE (FR)		
Société d'appar	tenance (facultatif)			
Nom		de BAYNAST		
Prénoms		Régis		
Adresse	Rue	35, rue de l'Ermitage		
	Code postal et ville	78000 VERSAILLES (FR)		
-Société-d'appartenance-(facultatif)				
Nom				
Prénoms				
Adresse	Rue			
	Code postal et ville			
Société d'appa	rtenance (facultatif)			
DATE ET SIGMATURE(S)		PARIS, le 14 novembre 2000		

DU (DES) DEMANDEUR(S) OU DU MANDATAIRE

(Nom et qualité du signataire)

CABINET FLECHNER Mandataire

A. Eidelsberg

C.P.I. 92-1085

La loi nº78-17 du 6 janvier 1978 relative à l'informatique, aux fichiers et aux libertés s'applique aux réponses faites à ce formulaire. Elle garantit un droit d'accès et de rectification pour les données vous concernant auprès de l'INPI.

# PROCEDE DE PREPARATION D'ADJUVANTS DE SOLUBILISATION A PARTIR D'HUILES DE FUSEL ET D'OSES

5

La présente invention se rapporte aux procédés de fabrication d'adjuvants de solubilisation, à leurs applications et à leurs formulations.

10

15

20

25

30

Les huiles de Fusel forment des liquides incolores ou jaunâtres, qui possèdent un odeur caractéristique. Elles présentent une densité d'environ 0,83. Leur point d'ébullition est loin d'être constant, car elles constituent des mélanges complexes de corps à point d'ébullition très variable : l'ébullition commence à environ 80°C et s'élève jusqu'à 130-134°C.

Les huiles de Fusel sont des coproduits fatals de levure Produites par la fermentation alcoolique. azotées, elles sont matières anaérobiose à partir des récupérées après rectification où sur les plateaux de milieu de colonne pour lesquels les liquides alcooliques titrent 40-50°. Insolubles dans l'eau, elles sont le plus souvent lavées à l'eau et décantées afin de réduire d'environ 4% à 5% la quantité d'éthanol qu'elles contiennent. Dans la présente invention, tous les pourcentages sont exprimés en poids.

Les huiles de Fusel représentent en moyenne 2 à 5 % de l'alcool éthylique fabriqué. La production d'alcool éthylique en France étant de 3 millions d'hectolitres pour l'industrie, sans compter les biocarburants, le gisement potentiel est donc d'environ 900 tonnes.

Les huiles de Fusel dites parfois « huiles amyliques » ou 35 « Fusels », ont des compositions qui varient en fonction de leurs origines (moûts de pommes de terre, de betteraves, de blé, d'orge...).

Il s'agit d'un mélange :

- De 5 à 20% d'eau,

- De 60 à 95% d'alcools majoritairement constitués d'alcanols linéaires ou ramifiés présentant de 2 à 5 atomes de carbone,
- d'impuretés (furfurols, éthers, acides gras...) qui peuvent aller dans les cas extrêmes jusqu'à 15%.

La répartition des principaux alcanols est la suivante :

Alcanol	Teneur (%)	Formule
Ethanol	5 à 40	CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -OH
1-Propanol	1 à 8	CH <sub>3</sub> - (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -OH
2-propanol	0 à 1	CH <sub>3</sub> -CH (OH) -CH <sub>3</sub>
2-Méthyl-propanol	5 à 15	$CH_3$ - $CH$ ( $CH_3$ ) - $CH_2$ - $OH$
1-Butanol	0 à 1	$CH_3-(CH_2)_3-OH$
2-Méthyl-butanol	10 à 30	CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -CH (CH <sub>3</sub> ) -CH <sub>2</sub> -OH
3-Méthyl-butanol	25 à 70	$CH_3-CH(CH_3)-(CH_2)_2-OH$

L'ensemble des alcanols représentant 100%.

5

10

-----Notons-que-les-alcools de Fusel-sont des-alcools naturels directement produits par voie biotechnologique au niveau des distilleries, sans aucune étape chimique intermédiaire.

L'invention a pour objet un procédé de préparation d'adjuvant de solubilisation caractérisé en ce qu'il consiste à mettre en contact des huiles de Fusel avec un ou plusieurs sucres réducteurs en présence d'un catalyseur acide, à une température comprise entre 50 et 130°C et en éliminant l'eau du milieu réactionnel jusqu'à obtention d'une solution de glycosides d'alkyle et à séparer les glycosides de cette solution.

parmi les aldoses tels que le thréose, l'érythrose, le xylose, le lyxose, le ribose, l'arabinose, le glucose, le galactose, le mannose, l'idose, le gulose, le talose, l'allose ou l'altrose; les cétoses tels que le fructose, le sorbose, l'érythrulose...; les disaccharides tels que le maltose, les oligosaccharides et polysaccharides tels que l'amidon, les dextranes, les arabino-xylanes, les pentosanes, les xylanes.

On entend également par sucre réducteur, les acides uroniques tels que l'acide galacturonique, l'acide glucuronique, l'acide mannuronique. On entend de plus comme sucre réducteur les disaccharides et oligosaccharides non réducteurs comme par exemple le saccharose qui, en présence de catalyseur acide tel que l'acide sulfurique conduisent à des monosaccharides réducteurs. On entend enfin comme sucre réducteur des mélanges de ces sucres précédents.

10 Chaque ose peut être sous forme isomérique  $\alpha$  ou  $\beta$ , sous forme L ou D, et sous forme furanosique ou pyranosique.

15

35

On préfère les pentoses et tout particulièrement le Larabinose et le D-xylose qui sont abondamment présents dans les hémicelluloses de nombreux végétaux.

On utilise également les hexoses de la série D, notamment le D-glucose en raison de son abondance sur le marché des sucres.

On apprécie tout particulièrement les mélanges de sucres D-glucose réducteurs majoritairement constitués de de 20 de D-Xylose et de L-Arabinose. De pentoses, notamment des mélanges de sucres préfère utiliser on coproduits agricoles riches dérivés de en réducteurs hémicellulose et/ou en amidon comme par exemple la paille de le son brut ou désamylacé de blé, les coproduits 25 d'amidonnerie tels que définis dans le brevet EP 0 699 472, les coproduits agricoles tels que définis dans le brevet EP 0 538 et plus particulièrement les mélanges de sucres réducteurs contenant de 25 à 98%, de préférence 60 à 100% et plus particulièrement 90 à 100% de pentoses et 0 à 34%, et 2 à 30 75%, de préférence 0 à 40% et plus particulièrement 0 à 10% d'hexoses.

Les sucres ou les mélanges de sucres réducteurs peuvent être cristallisés ou de préférence utilisés sous forme de sirops.

Le premier stade du procédé suivant l'invention appelé communément glycosylation, consiste à mettre en contact les huiles de Fusel avec des sucres en présence d'un catalyseur

acide et en éliminant l'eau du milieu réactionnel. On préfère cependant avant la mise en contact, purifier les huiles de réalisée avantageusement Cette étape est rectification. Elle permet l'élimination des résidus lourds ( majoritairement constitués huiles de Fusel impuretés) qui présentent des points d'ébullition supérieurs à 140°C. Elle permet également d'éliminer en plus des fractions les fractions légères qui présentent des lourdes d'ébullition inférieurs à 100°C et qui sont majoritairement constituées d'eau, d'éthanol, de propanol et de 2-méthylpropanol. On utilise en général 1 à 20 équivalents molaires d'alcanols par rapport aux sucres et de préférence 1,5 à 6 équivalents.

10

20

25

30

35

Pendant la mise en contact, on greffe les alcanols contenus 15 dans les huiles de Fusel brutes ou purifiées sur les carbones anomériques des sucres pour fabriquer les glycosides d'alkyle.

\_La\_mise\_en\_contact\_est\_réalisée\_en\_présence\_d'un\_catalyseur acide tel que l'acide sulfurique, un acide sulfonique tel que l'acide méthanesulfonique, l'acide chlorhydrique, l'acide hypophosphoreux ou tout autre catalyseur acide permettant mélanges. Cette d'effectuer une glycosidation et leurs catalyse acide peut être également effectuée par 0,05 à 6 équivalents pondéraux d'une résine sulfonique sous sa forme H<sup>+</sup>, ou d'une résine acide.

La mise en contact est effectuée à une température comprise entre 50 et 130°C et de préférence entre 90 et 110°C pendant une durée de 15 minutes à 3 heures et de préférence de 1 heure à 2 heures.

des rendements quantitatifs, il Afin d'obtenir préférable d'éliminer au cours de la glycosylation, l'eau présente initialement dans les matières premières ou libérée la réaction. Cette opération est avantageusement pendant réalisée par distillation azéotropique au moyen d'une colonne de rectification. Les vapeurs condensées sont décantées dans un décanteur statique ; la phase inférieure riche en eau est éliminée et la phase supérieure assure le reflux de la colonne de rectification.

On préfère effectuer cette réaction de glycosylation en l'absence totale de solvants, mais on peut le cas échéant 5 solvant tel qu'un éther oxyde tel utiliser un tétrahydrofurane, l'oxyde diéthylique, le 1,4-dioxane, l'oxyde éther, l'éthylméthyl-tertiobutyl le isopropylique, tertiobutyl éther ou le diglyme, un hydrocarbure halogéné tel de méthylène, le chloroforme, 10 le chlorure dichloroéthane, un solvant nitré tel que le nitrométhane, le nitro-2- propane, un solvant de la famille des amides tel que N, N-diméthylformamide, le N-méthylformamide, le diméthylacétamide, la N-méthyl-2-pyrrolidone, un nitrile tel que l'acétonitrile, un alcane comme l'hexane, l'heptane, 15 l'octane, ou un solvant aromatique tel que le toluène ou le xylène.

La mise en contact peut également être réalisée en présence de 20 micro-ondes.

Pour recueillir le mélange de glycosides d'alkyle, le procédé consiste :

- à éliminer le solvant de réaction, s'il est présent,
- à neutraliser le catalyseur acide, puis à filtrer le sel 25 obtenu. On effectue la neutralisation, par exemple, par un carbonate de métal un hydrogénocarbonate ou notamment l'hydrogénocarbonate de sodium, alcalino-terreux, métal alcalin ou alcalino-terreux, de hydroxyde notamment la soude, ou par une base organique telle que la 30 triéthanolamine,
  - à purifier le produit souhaité :

35

- soit par évaporation des alcanols en excès sous vide compris entre 0,001 et 100 mbars à une température comprise entre 60 et 200°C, de préférence au moyen d'un évaporateur couche mince à une pression de 1 à 50 mb et une température de 60 à 120°C,

- soit par chromatographie sur colonne de gel de silice, d'alumine, de charbon actif ou sur résine échangeuse d'ions,

5

10

15

20

25

30

35

- soit, si les produits synthétisés le permettent, par cristallisation dans un solvant ou un mélange de solvants appropriés choisis parmi les éthers oxydes tel que le tétrahydrofurane, l'oxyde diéthylique, le 1,4dioxane, l'oxyde isopropylique, le méthyl-tertiobutyl éther, l'éthyl-tertiobutyl éther ou le diglyme, hydrocarbure halogéné tel que le chlorure de méthylène, le chloroforme, le 1,2-dichloroéthane, un solvant nitré tel que le nitrométhane, le nitro-2- propane, solvant de la famille des amides tel que méthylformamide, le N,N-diméthylformamide, le N-méthyl-2-pyrrolidone, diméthylacétamide, la que l'acétonitrile, un alcane comme nitrile tel un solvant l'heptane, ou l'octane, ou l'hexane, aromatique tel que le toluène ou le xylène,

\_\_\_\_soit\_par\_extractions\_sélectives\_par\_des\_solvants\_non\_ miscibles à l'eau,

Le produit isolé présente alors un pourcentage d'alcanols issus de l'huile de Fusel résiduel compris entre 0 et 5% et de préférence entre 0 et 1%.

- éventuellement solubiliser le glycoside d'alkyle dans l'eau pour obtenir un adjuvant de solubilisation présentant préférentiellement une matière sèche de 40 à 80 %,

décolorer cet adjuvant en ajoutant - si besoin, température comprise entre 15 et 100 °C, 0,05 à 10 % et de peroxyde d'hydrogène, de 0,5 à 3 မွ de de préférence peroxodisulfates de métaux alcalins ou alcalino-terreux, de de de perphosphates, persulfates, perborates, de percarbonates, d'ozone ou encore de periodinates. On préfère le peroxyde d'hydrogène à 30 ou 50 %. L'agent de décoloration de la présente invention doit naturellement être compatible avec l'ensemble des ingrédients de la formulation finale et avec les applications des produits finis.

La présente invention a également pour objet des adjuvants comprenant en poids à l'exception des impuretés :

- de 0% à 20 % d'un mélange de glycosides de formule (I):

$$H_3C-CH_2-O(G_1)_a(G_2)_b(G_3)_c(G_4)_d(G_5)_e$$
 (I)

- de 0% à 5% d'un mélange de glycosides de formule (II):

10 
$$H_3C-CH_2-CH_2-O(G_1)_a(G_2)_b(G_3)_c(G_4)_d(G_5)_e$$
 (II)

- de 0% à 15% d'un mélange de glycosides de formule (III):

$$H_3C$$
 $H_3C-CH_2-CH_2-O(G_1)_a (G_2)_b (G_3)_c (G_4)_d (G_5)_e$ 

(III)

15 - de 20% à 80% d'un mélange de glycosides de formule (IV):

$$H_3C$$
  
 $H_3C-CH_2-CH_2-CH_2-O(G_1)_a(G_2)_b(G_3)_c(G_4)_d(G_5)_e$  (IV)

- de 10% à 40% d'un mélange de glycosides de formule (V):  $$\rm H_{3}C$$ 

$$H_{3}C-CH_{2}-CH_{2}-CH_{2}-O(G_{1})_{a}(G_{2})_{b}(G_{3})_{c}(G_{4})_{d}(G_{5})_{e}$$
 (V)

 $H_3C-CH_2-CH_2-CH_2-O(G_1)_a(G_2)_b(G_3)_c(G_4)_d(G_5)_e$  (V)

dans lesquelles G<sub>1</sub>, G<sub>2</sub>, G<sub>3</sub>, G<sub>4</sub>, G<sub>5</sub> sont indépendamment les uns des autres, des restes d'un ose choisi préférentiellement parmi les hexoses et les pentoses, ces derniers étant choisis préférentiellement parmi l'arabinose et le xylose; a, b, c, d et e étant égaux à 0 ou à 1, la somme de a, b, c, d et e étant au moins égale à 1. L'ensemble des composés I, II, III, IV et V, hormis les impuretés et d'éventuels glycosides d'alkyle autres que les composés I, II, III, IV et V, représentent 100%.

30

20

25

5

En raison de leur efficacité et de leur facilité de préparation, on préfère les adjuvants qui comprennent au moins en poids :

- de 0% à 20% d'un mélange de polyglycosides de formule (III),
- 35 de 45% à 80% d'un mélange de polyglycosides de formule (IV),
  - de 10% à 40% d'un mélange de polyglycosides de formule (V),

et plus particulièrement les adjuvant qui comprennent en poids :

- de 60% à 75% d'un mélange de polyglycosides de formule (IV),
- de 25% à 40% d'un mélange de polyglycosides de formule (V).

5

En pratique, il existe trois principales voies pour obtenir les adjuvants selon l'invention à partir de sucres réducteurs et d'huile de Fusel.

La première voie consiste à mettre en contact séparément des 10 huiles de Fusel avec un sucre réducteur en présence d'un catalyseur acide, à une température comprise entre 50 et 130°C et en éliminant l'eau du milieu réactionnel jusqu'à obtention glycosides d'alkyle et à séparer d'une solution de glycosides de cette solution. Ensuite, les glycosides d'alkyle 15 à partir de différents sucres réducteurs fabriqués éventuellement mélangés afin d'obtenir les adjuvants suivant l'invention.

différents sucres La seconde voie consiste à mélanger 20 réducteurs et à mettre en contact ces mélanges de sucres Fusel, en présence huiles de réducteurs avec des catalyseur acide, à une température comprise entre 50 et 130°C et en éliminant l'eau du milieu réactionnel jusqu'à obtention de glycosides d'alkyle et à séparer solution 25 glycosides de cette solution afin d'obtenir les adjuvants suivant l'invention.

mélanges de sucres réducteurs dérivés de matières premières végétales riches en amidon et en hémicellulose contenant de 25 à 98%, de préférence 60 à 100% et plus particulièrement 90 à 100% de pentoses et 0 à 34%, et 2 à 75%, de préférence 0 à 40% et plus particulièrement 0 à 10% d'hexoses et d'effectuer la mise en contact de ces sirops de sucres réducteurs avec des huiles de Fusel, en présence d'un catalyseur acide, à une température comprise entre 50 et 130°C et en éliminant l'eau du milieu réactionnel jusqu'à obtention d'une solution de

glycosides d'alkyle et à séparer les glycosides de cette solution afin d'obtenir les adjuvants suivant l'invention.

La présente invention a également pour objet une composition 5 comprenant en poids :

- 10 à 60% d'adjuvant ou mélange d'adjuvants suivant l'invention,
- 40 à 90% de tensioactifs non ioniques, anioniques, amphotères, cationiques ou leurs mélanges.

Les tensioactifs anioniques peuvent être :

10

- des alkylesters sulfonates de formule R-CH(SO3M)-COOR', où R représente un radical alkyle en C8-20, de préférence en C10-C16, R' un radical alkyle en C1-C6, de préférence en C1-C3 15 alcalin (sodium, potassium, lithium), et M un cation ammonium substitué ou non substitué (méthyl-, triméthyl-, tétraméthylammonium, diméthylpiperidinium...) ou dérivé d'une alcanolamine (monoéthanolamine, diéthanolamine, 20 triéthanolamine...);
- des alkylsulfates de formule ROSO3M, où R représente un radical alkyle ou hydroxyalkyle en C10-C24, de préférence en C12-C20 et tout particulièrement en C12-C18, M représentant un atome d'hydrogène ou un cation de même définition que cidessus, ainsi que leurs dérivés éthoxylénés (OE) et/ou propoxylénés (OP), présentant en moyenne de 0,5 à 6 motifs, de préférence de 0,5 à 3 motifs OE et/ou OP;
- les alkylamides sulfates de formule RCONHR'OSO3M où R représente un radical alkyle en C2-C22, de préférence en C6-C20, R' un radical alkyle en C2-C3, M représentant un atome d'hydrogène ou un cation de même définition que ci-dessus, ainsi que leurs dérivés éthoxylénés (OE) et/ou propoxylénés (OP), présentant en moyenne de 0,5 à 60 motifs OE et/ou OP;
  - les alkyl-D-galactosides uronates de formule VI :

 $R^3$  étant un radical linéaire ou ramifié alkyle de 6 à atomes de carbone et de préférence de 8 à 16 atomes de 1 à 4 insaturations carbone, hydrocarboné ayant de éthyléniques et de 6 à 22 atomes de carbone ou l'un de ces radicaux substitués par 1 à 3 substituants sur des atomes de choisis parmi hydroxy, halogène différents carbone trifluorométhyle, R étant

5

10

15

CH-CH (OH)-CO<sub>2</sub> R<sup>4</sup>
ou
-CH(OH)-CH-CO<sub>2</sub> R<sup>4</sup>

dont le carbone portant le groupe hydroxy n'est pas relié à l'atome d'oxygène endocyclique. R<sup>4</sup> étant l'hydrogène, un atome de métal alcalin, de métal alcalino-terreux, un groupe ammonium quaternaire;

les sels d'acides gras saturés ou insaturés en C8-C24, de préférence en C14-C20, les alkylbenzènesulfonates en C9-C20, les alkylsulfonates primaires ou secondaires en C8-C22, les 20 alkylglycérol sulfonates, les acides polycarboxyliques sulfonés décrits dans GB-A-1 082 179, les sulfonates de paraffine, les N-acyl N-alkyltaurates, les alkylphosphates, alkylsuccinamates, alkyliséthionates, les diesters de monoesters ou les 25 alkylsulfosuccinates, N-acyl sarcosinates, les sulfosuccinates, les les polyéthoxycarboxylates, le d'alkylglycosides, étant un métal alcalin (sodium, potassium, lithium), substitué substitué (méthyl-, ammonium ou non reste triméthyl-, tétraméthylammonium, diméthyl-, 30



diméthylpiperidinium...) dérivé d'une alcanolamine ou (monoéthanolamine, diéthanolamine, triéthanolamine.

Les tensioactifs non ioniques peuvent être :

5

10

25

- (polyéthoxyéthylénés, polyoxyalkylénés alkylphénols dont le substituant polyoxybutylénés) polyoxypropylénés, est en C6-C12 et contenant de 5 à 25 motifs oxyalkylènes ; à titre d'exemple, on peut citer les TRITON X-45, X-114, X-100 ou X-102 commercialisés par Rohm & Haas Cy.;
- les glucosamides, glucamides;
- les glycérolamides dérivés de N-alkylamines (US-A-5,223,179 et FR-A-1,585,966);
- C8-C22 polyoxyalkylénés alcools aliphatiques en 15 - les 1 à 25 motifs oxyalkylènes (oxyéthylène, contenant de titre d'exemple, on peut citer à oxypropylène) TERGITOL 15-S-9, TERGITOL 24-L-6 NMW commercialisés par Union Carbide Corp., NEODOL 45-9, NEODOL 23-65, NEODOL 45-7, NEODOL 45-4 commercialisés par Shell Chemical Cy., KYRO EOB 20
- commercialisé par The Procter & Gamble Cy;
  - la condensation de produits résultant de composé hydrophobe résultant d'éthylène avec un le propylène condensation de l'oxyde de propylène avec glycol, tels les PLURONIC commercialisés par BASF;
  - la condensation de les produits résultant de d'éthylène le composé résultant de la condensation les l'oxyde de propylène avec l'éthylènediamine, tels TETRONIC commercialisés par BASF;
- les oxydes d'amines tels que les oxydes d'alkyl C10-C18 30 diméthylamimes, les oxydes d'alkoxy C8-C22 éthyl dihydroxy éthylamines ;
  - les alkylpolyglycosides de formule VII suivante :

35 
$$R^{5}-O(A_{1})_{f}(A_{2})_{q}(A_{3})_{h}(A_{4})_{i}(A_{5})_{j}$$
 (VII)

dans lesquelles A<sub>1</sub>, A<sub>2</sub>, A<sub>3</sub>, A<sub>4</sub>, A<sub>5</sub> sont indépendamment les uns des autres, des restes d'un ose choisi parmi les hexoses et le D-glucose; particulièrement les pentoses,

derniers étant choisis préférentiellement parmi l'arabinose et le xylose ; f, g, h, i et j étant égaux à 0 ou à 1, la somme de f, g, h, i et j étant au moins égale à 1 ; R<sup>5</sup> étant un à 22 atomes radical linéaire ou ramifié alkyle de 6 carbone, hydrocarboné insaturations ayant de 1 à 4 éthyléniques et de 6 à 22 atomes de carbone ou l'un de ces radicaux substitués par 1 à 3 substituants sur des atomes de halogène différents choisis parmi hydroxy, carbone trifluorométhyle;

- 10 les amides d'acides gras en C8-C20;
  - les acides gras éthoxylés ;
  - les amides gras éthoxylés ;
  - les amines éthoxylées.
- 15 Les tensioactifs cationiques peuvent être par exemple des halogénures d'alkyldiméthylammonium.

Les agents tensioactifs amphotères et zwitterioniques peuvent être :

- 20 les alkyldiméthylbétaïnes,
  - les alkylamidopropyldiméthylbétaines,
  - les alkyltriméthylsulfobétaines,
  - les produits de condensation d'acides gras et d'hydrolysats de protéines.

25

Les compositions selon l'invention permettent d'augmenter la solubilité de molécules lipophiles dans l'eau. Les molécules lipophiles peuvent être :

de pin maritime ou sylvestre, les huiles d'agrumes tels que le citron, le pamplemousse, l'orange, la mandarine, les huiles de céréales telles que l'huile de gluten de blé, l'huile de germe de blé, les huiles d'anis, d'amande amère, de bouleau, de camomille, de bergamote, de cannelle, de citronnelle, de plantes aromatiques telles que le thym blanc, le thym rouge, le romarin, la menthe, l'eucalyptus, le basilic, l'estragon, le laurier, l'origan, la verveine, les huiles de genièvre, de girofle, de lavande, de géranium,

de cèdre, de coriandre, de genévrier, d'immortelle, de marjolaine ...;

- des produits aromatiques de synthèses tels que par exemple, les esters aromatiques comme les acétates de benzyle, de linalyle, de terpenyle, de vetyvéryle, d'amyle, de bornyle, 5 de cédryle, de géranyle, de phényléthyle, de paracrésyle, de styrallyle, les butyrates d'amyle , l'eugénol, le géraniol, l'alcool cinnamique, anisique, l'alcool l'alcool styrallique, les aldéhydes tels que les aldéhydes octylique, nonylique, décylique, undécylénique, laurique, myristique, 10 cétylique, stéarique, benzoique, anisique, le camphre synthétique, le limonène ;
  - des parfums naturels ou de synthèse ;,
  - des adjuvants cosmétiques lipophiles ;
- 15 des glycolipides comme par exemple les sophoroses lipides ;
  - des agents conservateurs comme les méthyl, éthyl, propyl et butyl esters de l'acide p-hydroxybenzoïque, le benzoate de sodium, le GERMABEN® ou tout agent chimique évitant la prolifération bactérienne ou des moisissures et utilisés traditionnellement dans des compositions cosmétiques sont généralement introduits dans ces compositions à hauteur de 0,01 à 3% en poids;
    - des filtres solaires organiques actifs dans l'UV-A et/ou l'UV-B pour protéger la peau ou les cheveux des agressions du soleil et des rayons UV, comme les composés autorisés dans la directive Européenne N° 76/768/CEE, ses annexes et les modifications ultérieures de cette directive;
    - des antioxydants ;
    - des agents répulsifs contre les insectes ;
- 30 des vitamines ;

20

25

- des colorants ;
- des matières actives phytosanitaires comme les herbicides, les fongicides et les insecticides, tels que ceux décrits dans THE PESTICIDE MANUAL (9° édition, C.R. WORKLING et R.J. HANCE, éditeurs, publié par The British Crop Protection Council). Les adjuvants de formulation permettent de plus de faciliter la pénétration des pesticides dans la plante ce qui augmente l'efficacité des pesticides et permet ainsi de réduire leur dose d'utilisation;

- de l'ester méthylique de colza ;
- des protéines ;
- des ingrédients pharmaceutiques lipophiles...
- 5 L'augmentation de la solubilité des molécules lipophiles dans l'eau est due à l'incorporation des produits lipophiles dans les micelles des tensioactifs. La solubilisation constitue un exemple de formation des micelles mixtes.
- 10 On préfère les compositions selon l'invention comprenant :
  - 10% à 60% d'adjuvant suivant l'invention,
  - 40% à 90% de tensioactifs non ioniques comme ceux cités précédemment.
- 15 On préfère tout particulièrement, en raison notamment de leur efficacité, de leur bonne biodégradabilité, de leur faible pouvoir irritant et de leur bonne écotoxicité les compositions suivant l'invention comprenant :
  - 10% à 60% d'adjuvant suivant l'invention,
- 20 40% à 90% de polyglycosides d'alkyle de formule VII décrits dans le brevet EP 0 699 472 :

$$R^{5}-O(A_{1})_{f}(A_{2})_{g}(A_{3})_{h}(A_{4})_{i}(A_{5})_{j}$$
 (VII)

dans lesquelles  $A_1$ ,  $A_2$ ,  $A_3$ ,  $A_4$ ,  $A_5$  sont indépendamment les uns 25 des autres, des restes d'un ose choisi parmi les hexoses et pentoses, ces D-glucose; les particulièrement le derniers étant choisis préférentiellement parmi l'arabinose et le xylose; f, g, h, i et j étant égaux à 0 ou à 1, la somme de f, g, h, i et j étant au moins égale à 1 ;  $R^5$  étant un alkyle de 6 à 22 atomes radical linéaire ou ramifié de à insaturations 1 ayant hydrocarboné carbone, éthyléniques et de 6 à 22 atomes de carbone ou l'un de ces radicaux substitués par 1 à 3 substituants sur des atomes de halogène et hydroxy, différents choisis parmi 35 particulièrement les tout préfère trifluorométhyle. On polyglycosides d'alkyle ayant de 8 à 16 atomes de carbone sur ; et notamment, les mélanges de radical alcoyle R<sup>5</sup> mélanges polyglycosides d'octyle décyle, les et de

polyglycosides de décyle et de dodécyle, les mélanges de polyglycosides de dodécyle et de tétradécyle, les mélanges de polyglycosides d'octyle, de décyle, de dodécyle et de tétradécyle et les mélanges de polyglycosides de dodécyle, de tétradécyle et d'hexadécyle.

La présente invention a également pour objet une composition limpide comprenant en poids :

- 0,5 à 5% d'adjuvant suivant l'invention,
- 10 2 à 7% de polyglycosides d'alkyle de formule VII comportant de 8 à 14 atomes de carbone sur la chaîne alkyle  $R^5$ ,
  - 1 à 10 % d'alcanols linéaires ou ramifiés présentant de 2 à 5 atomes de carbone ou leurs mélanges,
  - 0,1 à 3% de substances actives lipophile à solubiliser.

15

20

40

5

A titre d'exemple d'alcanols linéaires ou ramifiés présentant de 2 à 5 atomes de carbone, on peut citer l'éthanol, le 2-propanol, le n-butanol, le 2-méthyl propanol, le 2-méthyl butanol, le 3-méthyl butanol, le n-pentanol, les alcanols contenus dans les huiles de Fusel.

Les substances actives lipophiles à solubiliser peuvent être :

- les huiles - des huiles essentielles telles que par exemple, de pin maritime ou sylvestre, les huiles d'agrumes tels que 25 le citron, le pamplemousse, l'orange, la mandarine, les huiles de céréales telles que l'huile de gluten de blé, l'huile de germe de blé, les huiles d'anis, d'amande amère, de bouleau, de camomille, de bergamote, de cannelle, de de plantes aromatiques telles que le thym 30 citronnelle, blanc, le thym rouge, le romarin, la menthe, l'eucalyptus, le basilic, l'estragon, le laurier, l'origan, la verveine, les huiles de genièvre, de girofle, de lavande, de géranium, de cèdre, de coriandre, de genévrier, d'immortelle, marjolaine ; 35
  - des produits aromatiques de synthèses tels que par exemple, les esters aromatiques comme les acétates de benzyle, de linalyle, de terpenyle, de vetyvéryle, d'amyle, de bornyle, de cédryle, de géranyle, de phényléthyle, de paracrésyle, de styrallyle, les butyrates d'amyle, l'eugénol, le géraniol,

l'alcool anisique, l'alcool cinnamique, l'alcool styrallique, les aldéhydes tels que les aldéhydes octylique, nonylique, décylique, undécylénique, laurique, myristique, cétylique, stéarique, benzoique, anisique, le camphre synthétique, le limonène ;

- des parfums naturels ou de synthèse ;
- des adjuvants cosmétiques lipophiles ;
- des glycolipides comme par exemple les sophoroses lipides ;
- des agents conservateurs comme les méthyl, éthyl, propyl et butyl esters de l'acide p-hydroxybenzoïque, le benzoate de sodium, le GERMABEN® ou tout agent chimique évitant la prolifération bactérienne ou des moisissures et utilisés traditionnellement dans des compositions cosmétiques sont généralement introduits dans ces compositions à hauteur de 0,01 à 3% en poids;
  - des filtres solaires organiques actifs dans l'UV-A et/ou l'UV-B pour protéger la peau ou les cheveux des agressions du soleil et des rayons UV, comme les composés autorisés dans la directive Européenne N° 76/768/CEE, ses annexes et les modifications ultérieures de cette directive;
  - des agents répulsifs contre les insectes ;
  - des vitamines ;

20

- des colorants ;
- des matières actives phytosanitaires comme les herbicides, les fongicides et les insecticides, tels que ceux décrits dans THE PESTICIDE MANUAL (9° édition, C.R. WORKLING et R.J. HANCE, éditeurs, publié par The British Crop Protection Council);
  - de l'ester méthylique de colza ;
- 30 des protéines ;
  - des ingrédients pharmaceutiques lipophiles...

On préfère tout particulièrement les compositions selon l'invention comprenant en poids :

- 35 0,5 à 5% d'adjuvant selon l'invention,
  - 1 à 10% de polyglycosides d'alkyle comportant de 8 à 14 atomes de carbone sur la chaîne alkyle,
  - 1 à 10% d'alcanols linéaires ou ramifiés présentant de 2 à 5 atomes de carbone ou leurs mélanges,



- 0,1 à 2% d'huile essentielle,

5

- 0 à 0,5% d'agent conservateur comme les méthyl, éthyl, propyl et butyl esters de l'acide p-hydroxybenzoïque, le benzoate de sodium, le GERMABEN® ou tout agent chimique évitant la prolifération bactérienne ou des moisissures et utilisés traditionnellement dans des compositions cosmétiques et détergentes.

Ces compositions sont particulièrement efficaces pour le lavage des surfaces lisses et constituent des détergents multi-usages performants, biodégradables et respectueux de l'environnement.

D'une manière générale les adjuvants selon l'invention être présents dans les formulations comme les détergents en poudre 15 liquide, les lotions moussantes ou non moussantes, émulsions de consistance liquide ou semi-liquide telles que des laits obtenus par dispersion d'une phase grasse dans une phase aqueuse ou inversement, les suspensions ou les émulsions de consistance molle du type crèmes ou pommades, les gels ou 20 encore les préparations solides telles que les sticks, les tampons imprégnés ou encore les pains de nettoyage, masques hydratants.

25 Les adjuvants selon l'invention peuvent notamment être présents dans :

- les détergents ménagers et industriels, comme les nettoyants tout usage, les produits de lavage de la vaisselle, des sols, des vitres, des sanitaires, du textile;
- les formulations cosmétiques comme les lotions, les laits de toilettes, les compositions démaquillantes, les crèmes de soins ou les crèmes ou les lotions de protection contre le soleil et le rayonnement ultra-violet, les mousses, les gels coiffants ou toute formulation utilisée pour le coiffage ou pour faciliter le peignage des cheveux, les shampooings pour cheveux ou le corps, les gels de nettoyage du visage ou du corps, les savons liquides, les compositions moussantes pour le bain, les formulations utilisées pour le nettoyage des

dents ou de la cavité buccale comme les bains de bouche ou les dentifrices, les savons ou les pains de toilette.

- Les formulations phytosanitaires.

5

Les exemples suivants ont pour but d'illustrer la présente invention.

#### Exemple 1

10

# Synthèse d'adjuvant de solubilisation à partir de D-xylose et d'huiles de Fusel

1277 g d'huile de Fusel de composition suivante :

15

20

Constituant	8
Eau	10,0
Ethanol	6,0
2-propanol	0,2
1-propanol	2,1
2-méthyl-propanol	9,3
1-butanol	0,3
3-méthyl butanol	45,0
2-méthyl-butanol	20,3
Impuretés	6,8

sont portés à ébullition dans un bouilleur surmonté d'un colonne de rectification. On recueille dans un premier temps une fraction A présentant des points d'ébullition inférieurs à 100°C (204 g), puis dans un second temps une fraction B présentant des points d'ébullition compris entre 100 et 140°C (994 g) de composition suivante :

Constituant	8
Eau	6
Ethanol	3,2
2-propanol	0,2
1-propanol	2
2-méthyl-propanol	10,1
1-butanol	0,3
3-méthyl-butanol	55,3
2-méthyl-butanol	21
Impuretés	1,9

170g de D-xylose sont placés dans 630 g de la fraction B contenant 3,4 g d'acide sulfurique. Le milieu réactionnel est maintenu sous pression réduite pendant 3 heures à 100°C. L'eau est éliminée par distillation azéotropique au cours de la réaction. L'acidité du milieu est neutralisée par une solution aqueuse de soude à 30,5% jusqu'à pH 7 à 8. Les alcools de Fusel en excès sont évaporés sous pression réduite à 80°C. Le résidu (244 g) est solubilisé dans 100 g d'eau osmosée. Les xylosides d'alkyle obtenus sont décolorés en présence de 5 g d'eau oxygénée à 50% à pH neutre.

#### Exemple 2

15

10

## Synthèse d'adjuvant à partir de L-arabinose et d'huiles de Fusel

1441 q d'huile de Fusel de composition suivante :

20

25

Constituant	*
Eau	16,1
Ethanol	22,6
2-propanol	0,2
1-propanol	2,6
2-méthyl-propanol	6,7
1-butanol	0,3
3-méthyl butanol	23,0
2-méthyl-butanol	10,5
Impuretés	18,0

sont portés à ébullition dans un bouilleur surmonté d'un colonne de rectification. On recueille dans un premier temps une fraction A présentant des points d'ébullition inférieurs à 100°C (594 g), puis dans un second temps une fraction B présentant des points d'ébullition compris entre 100 et 140°C qui décante. La phase supérieure C (582 g) présente la composition suivante :

Constituant	8
Eau	9,9
Ethanol	10,8
2-propanol	0
1-propanol	2,8
2-méthyl-propanol	9,2
1-butanol	0,6
3-méthyl-butanol	40,8
2-méthyl-butanol	18,4
Impuretés	7,5

200 g de L-arabinose sont placés dans 774 g de la fraction  ${\bf C}$ contenant 4 g-d'acide sulfurique. Le milieu réactionnel estmaintenu sous pression réduite pendant 3 heures à 100°C. L'eau est éliminée par distillation azéotropique au cours de la réaction. L'acidité du milieu est neutralisée par une solution aqueuse de soude à 30,5% jusqu'à pH 7 à 8. Les alcools de Fusel en excès sont évaporés sous pression réduite à 80°C. Le résidu (282 g) est solubilisé dans 120 g d'eau osmosée. Les arabinosides d'alkyle obtenus sont décolorés en présence de 5 g d'eau oxygénée à 50% à pH neutre.

10

15

20

Exemple 3

Synthèse d'adjuvant à partir de D-glucose et d'huiles de Fusel

1277 g d'huile de Fusel de composition suivante :

Constituant	<b>%</b>
Eau	10,0
	6,0
Ethanol	0,2
2-propanol	<u> </u>
1-propanol	2,1
2-méthyl-propanol	9,3
1-butanol	0,3
3-méthyl butanol	45,0
2-méthyl-butanol	20,3
Impuretés	6,8

sont portés à ébullition dans un bouilleur surmonté d'un colonne de rectification. On recueille dans un premier temps une fraction A présentant des points d'ébullition inférieurs à

-

100°C (204 g), puis dans un second temps une fraction  $\bf B$  présentant des points d'ébullition compris entre 100 et 140°C (994 g) de composition suivante :

Constituant	8
Eau	6
Ethanol	3,2
2-propanol	0,2
1-propanol	2
2-méthyl-propanol	10,1
1-butanol	0,3
3-méthyl-butanol	55,3
2-méthyl-butanol	21
Impuretés	1,9

5

10

15

20

200 g de D-glucose monohydraté sont placés dans 562 g de la fraction B contenant 3,6 g d'acide sulfurique. Le milieu réactionnel est maintenu sous pression réduite pendant 3 heures à 100°C. L'eau est éliminée par distillation azéotropique au cours de la réaction. L'acidité du milieu est neutralisée par une solution aqueuse de soude à 30,5% jusqu'à pH 7 à 8. Les alcools de Fusel en excès sont évaporés sous pression réduite à 80°C. Le résidu (244 g) est solubilisé dans 100 g d'eau osmosée. Les glucosides d'alkyle obtenus sont décolorés en présence de 5 g d'eau oxygénée à 50% à pH neutre.

#### Exemple 4

Synthèse d'adjuvant à partir de mélanges de D-xylose, L-arabinose et de D-glucose et d'huiles de Fusel

1277 g d'huile de Fusel de composition suivante :

Constituant	8
Eau	10,0
Ethanol	6,0
2-propanol	0,2
1-propanol	2,1
2-méthyl-propanol	9,3
1-butanol	0,3
3-méthyl butanol	45,0
2-méthyl-butanol	20,3
Impuretés	6,8

sont portés à ébullition dans un bouilleur surmonté d'un colonne de rectification. On recueille dans un premier temps une fraction A présentant des points d'ébullition inférieurs à 100°C (204g), puis dans un second temps une fraction B présentant des points d'ébullition compris entre 100 et 140°C (994 g) de composition suivante :

a Library	
Constituant	
Eau	6
Ethanol	3,2
2-propanol	0,2
1-propanol	
2-méthyl-propanol	10,1
1-butanol	0,3
3-méthyl-butanol	55,3
2-méthyl-butanol	21
Impuretés	1,9

100 g de D-xylose, 100 g de L-arabinose et 100 g de D-glucose 10 anhydre sont placés dans 1050 g de la fraction B contenant 6 g d'acide sulfurique. Le milieu réactionnel est maintenu sous pression réduite pendant 3 heures à 100°C. L'eau est éliminée la réaction. distillation azéotropique au cours de L'acidité du milieu est neutralisée par une solution aqueuse 15 de soude à 30,5% jusqu'à pH 7 à 8. Les alcools de Fusel en excès sont évaporés sous pression réduite à 80°C. Le résidu d'eau osmosée. 180 q solubilisé dans (420 est q) glycosides d'alkyle obtenus sont décolorés en présence de 12 g d'eau oxygénée à 50% à pH neutre. 20

#### Exemple 5

# 25 Synthèse d'adjuvant à partir de sirops de sucres issus de paille de blé et d'huiles de Fusel

1500 g d'huile de Fusel de composition suivante :

Constituant	8
Eau	10,0
Ethanol	6,0
2-propanol	0,2
1-propanol	2,1
2-méthyl-propanol	9,3
1-butanol	0,3
3-méthyl butanol	45,0
2-méthyl-butanol	20,3
Impuretés	6,8

sont portés à ébullition dans un bouilleur surmonté d'un colonne de rectification. On recueille dans un premier temps une fraction A présentant des points d'ébullition inférieurs à 100°C (242 g), puis dans un second temps une fraction B présentant des points d'ébullition compris entre 100 et 140°C (1160 g) de composition suivante :

Constituant	8
Eau	6
Ethanol	3,2
2-propanol	0,2
1-propanol	2
2-méthyl-propanol	10,1
1-butanol	0,3
3-méthyl-butanol	55,3
2-méthyl-butanol	21
Impuretés	1,9

10

15

20

150 g de sirop de sucres issus de paille de blé contenant 37,5 g d'eau, 79 g de D-xylose, 13,6 g de L-arabinose, 8 g de D-glucose et 4,5g de D-galactose et de D-mannose sont ajoutés goutte à goutte en 1 heure 30 dans 400 g de la fraction B contenant 2,25 g d'acide sulfurique à une température de l'ordre de 100 à 105°C. L'eau est éliminée au cours de la réaction par distillation azéotropique. Après l'addition du sirop de sucres, la pression du milieu réactionnel est abaissée progressivement à 250 mb à la même température afin d'éliminer les traces d'eau. L'acidité du milieu est ensuite neutralisée par une solution aqueuse de soude à 30,5% jusqu'à pH 7 à 8. Les alcools de Fusel en excès sont évaporés sous pression réduite à 80°C. Le résidu (155 g) est solubilisé dans

65 g d'eau osmosée. Les glycosides d'alkyle obtenus sont décolorés en présence de 5 g d'eau oxygénée à 50% à pH neutre.

Exemple 6

Synthèse d'adjuvant à partir de sirops de sucres extraits de son désamylacé de blé et d'huiles de Fusel

10 1277 g d'huile de Fusel de composition suivante :

Constituant	8
Eau	10,0
Ethanol	6,0
2-propanol	0,2
1-propanol	2,1
2-méthyl-propanol	9,3
1-butanol	0,3
3-méthyl butanol	45,0
2-méthyl-butanol	20,3
Impuretés	6,8

sont portés à ébullition dans un bouilleur surmonté d'un colonne de rectification. On recueille dans un premier temps une fraction A présentant des points d'ébullition inférieurs à 100°C (204 g), puis dans un second temps une fraction B présentant des points d'ébullition compris entre 100 et 140°C (994 g) de composition suivante :

Constituant	8
Eau	6
Ethanol	<del></del>
2-propanol	0,2
1-propanol	2
2-méthyl-propanol	10,1
1-butanol	0,3
3-méthyl-butanol	55,3
2-méthyl-butanol	21
Impuretés	1,9

20

15

5

200 g de sirop de sucres issus de son de blé désamylacé contenant 50 g d'eau, 72 g de D-xylose, 42 g de L-arabinose, 10,4 g de D-glucose et 3,7 g de D-galactose et D-mannose sont ajoutés goutte à goutte en 1 heure 30 dans 525 g de la

fraction B contenant 3 g d'acide sulfurique à une température de l'ordre de 100 à 105°C. L'eau est éliminée au cours de la réaction par distillation azéotropique. Après l'addition du sirop de sucres, la pression du milieu réactionnel est abaissée progressivement à 250 mb à la même température afin d'éliminer les traces d'eau. L'acidité du milieu est ensuite neutralisée par une solution aqueuse de soude à 30,5% jusqu'à pH 7 à 8. Les alcools de Fusel en excès sont évaporés sous pression réduite à 80°C. Le résidu (207 g) est solubilisé dans 90 g d'eau osmosée. Les glycosides d'alkyle obtenus sont décolorés en présence de 6 g d'eau oxygénée à 50% à pH neutre.

#### Exemple 7

15

10

5

Synthèse d'adjuvant à partir de sirops de sucres extraits de son brut de blé et d'huiles de Fusel

1277 g d'huile de Fusel de composition suivante :

20

25

Constituant	8
Eau	10,0
Ethanol	6,0
2-propanol	0,2
1-propanol	2,1
2-méthyl-propanol	9,3
1-butanol	0,3
3-méthyl butanol	45,0
2-méthyl-butanol	20,3
Impuretés	6,8

sont portés à ébullition dans un bouilleur surmonté d'un colonne de rectification. On recueille dans un premier temps une fraction A présentant des points d'ébullition inférieurs à 100°C (204 g), puis dans un second temps une fraction B présentant des points d'ébullition compris entre 100 et 140°C (994 g) de composition suivante :

Constituant	8
Eau	6
Ethanol	3,2
2-propanol	0,2
1-propanol	2
2-méthyl-propanol	10,1
1-butanol	0,3
3-méthyl-butanol	55,3
2-méthyl-butanol	21
Impuretés	1,9

200 g de sirop de sucres issus de son brut de blé contenant 50 -g-d'eau,-34,5 g-de-D-xylose, 20-g-de-L-arabinose, 71-g-de-Dglucose et 2 g de D-galactose et de D-mannose sont ajoutés goutte à goutte en 1 heure 30 dans 470 g de la fraction  ${\bf B}$ contenant 3 g d'acide sulfurique à une température de l'ordre de 100 à 105°C. L'eau est éliminée au cours de la réaction par sirop l'addition du Après azéotropique. distillation est abaissée du milieu réactionnel sucres, la pression progressivement à 250 mb à la même température afin d'éliminer les traces d'eau. L'acidité du milieu est ensuite neutralisée par une solution aqueuse de soude à 30,5% jusqu'à pH 7 à 8. Les alcools de Fusel en excès sont évaporés sous pression réduite à 80°C. Le résidu (202 g) est solubilisé dans 90 g d'eau osmosée. Les glycosides d'alkyle obtenus sont décolorés en présence de 8 g d'eau oxygénée à 50% à pH neutre.

Exemple 8

20

15

10

Synthèse d'adjuvant à partir de D-xylose et d'huiles de Fusel

25 150 g de D-xylose sont placés dans 740 g d'huile de Fusel de composition suivante :

Constituant	ક
Eau	10,0
Ethanol	6,0
2-propanol	0,2
1-propanol	2,1
2-méthyl-propanol	9,3
1-butanol	0,3
3-méthyl butanol	45,0
2-méthyl-butanol	- 20,3
Impuretés	6,8

et contenant 7,5 g d'acide sulfurique. Le milieu réactionnel est maintenu sous pression réduite pendant 4 heures à 110°C. L'eau est éliminée par distillation azéotropique au cours de l'acidité Après filtration, du milieu réaction. neutralisée par une solution aqueuse de soude à 30,5% jusqu'à pH 7 à 8. Les alcools de Fusel en excès sont évaporés sous pression réduite à 80°C. Le résidu (200 g) est solubilisé dans 100 g d'eau osmosée. Les xylosides d'alkyle obtenus sont 10 décolorés en présence de 10 g d'eau oxygénée à 50% à pH neutre.

15 Exemple 9

#### Adjuvant de solubilisation

50 g d'adjuvant de solubilisation de l'exemple 1 sont 20 mélangés sous agitation à 25 g d'adjuvant de solubilisation de l'exemple 2 et 25 g d'adjuvant de solubilisation de l'exemple 3 afin d'obtenir un nouvel adjuvant de solubilisation.

#### Exemple 10

25

30

#### Adjuvant de solubilisation

85 g d'adjuvant de solubilisation de l'exemple 1 sont mélangés sous agitation à 15 g d'adjuvant de solubilisation de l'exemple 3 afin d'obtenir un nouvel adjuvant de solubilisation.

#### Adjuvant de solubilisation

5

31 g d'adjuvant de solubilisation de l'exemple 1 sont mélangés sous agitation à 69 g d'adjuvant de solubilisation de l'exemple 3 afin d'obtenir un nouvel adjuvant de solubilisation.

10

#### Exemple 12

#### Composition solubilisante

15

30 g d'adjuvant de solubilisation de l'exemple 10 sont mélangés sous agitation à 70 g de polyglycosides d'alkyle tels que préparés dans l'exemple 9 du brevet EP 0 699 472 afin d'obtenir une composition solubilisante.

20

#### Exemple 13

#### Composition solubilisante

25

30 g d'adjuvant de solubilisation de l'exemple 11 sont mélangés sous agitation à 70 g de polyglycosides d'alkyle tels que préparés dans l'exemple 9 du brevet EP 0 699 472 afin d'obtenir une composition solubilisante.

30

#### Exemple 14

#### Composition solubilisante

35

40 g d'adjuvant de solubilisation de l'exemple 5 sont mélangés sous agitation à 60 g de polyglycosides d'alkyle tels que préparés dans l'exemple 6 du brevet EP 0 699 472 afin d'obtenir une composition solubilisante.

40

#### Composition solubilisante

5

25 g d'adjuvant de solubilisation de l'exemple 6 sont mélangés sous agitation à 75 g de polyglycosides d'alkyle tels que préparés dans l'exemple 9 du brevet EP 0 699 472 afin d'obtenir une composition solubilisante.

10

#### Exemple 16

#### Composition solubilisante

15

30 g d'adjuvant de solubilisation de l'exemple 1 sont mélangés sous agitation à 60 g de polyglycosides d'alkyle tels que préparés dans l'exemple 9 du brevet EP 0 699 472 afin d'obtenir une composition solubilisante.

20

#### Exemple 17

#### Solubilisation d'un parfum citron de synthèse

25

30

100  $\mu$ l de parfum de synthèse citron 19-11454 de Huber de Nose insoluble dans l'eau sont mis en suspension dans 5 ml d'eau osmosée contenant la composition solubilisante de l'exemple 12. 8,4 g de composition solubilisante de l'exemple 12 permettent la solubilisation de 1 g de parfum. On obtient alors une solution parfaitement limpide après 1 minute d'agitation.

### Solubilisation d'un parfum marine de synthèse

100  $\mu$ l de parfum marine 813417F insoluble dans l'eau sont mis en suspension dans 5 ml d'eau osmosée contenant 7,4 l'exemple de 12. de composition solubilisante l'exemple 12 permettent la solubilisante de composition solubilisation de 1 g de parfum. On obtient alors une solution parfaitement limpide après 1 minute d'agitation. 10

#### Exemple 19

#### Solubilisation d'ester méthylique de colza

100 μl d'ester méthylique de colza (TOTAL RADIA 7961) insoluble dans l'eau sont mis en suspension dans 5 ml d'eau osmosée contenant la composition solubilisante de l'exemple
20 13. 5,4 g de composition solubilisante de l'exemple 13 permettent la solubilisation de 1 g d'ester méthylique de colza. On obtient alors une solution parfaitement limpide après 1 minute d'agitation.

25

15

#### Exemple 20

#### Solubilisation de 1-décanol

30 100 μl de décanol insoluble dans l'eau sont mis en suspension dans 5 ml d'eau osmosée contenant la composition solubilisante de l'exemple 13. 6,5 g de composition solubilisante de l'exemple 13 permettent la solubilisation de l g de décanol. On obtient alors une solution parfaitement limpide après 1 minute d'agitation.



#### Solubilisation de myristate d'isopropyle

5 100 μl de myristate d'isopropyle insoluble dans l'eau sont mis en suspension dans 5 ml d'eau osmosée contenant la composition solubilisante de l'exemple 12. 10 g de composition solubilisante de l'exemple 12 permettent la solubilisation de l g de myristate d'isopropyle. On obtient alors une solution parfaitement limpide après 1 minute d'agitation.

#### Exemple 22

#### Solubilisation d'huile essentielle de romarin

100 µl d'huile essentielle de romarin insoluble dans l'eau sont mis en suspension dans 5 ml d'eau osmosée contenant la de l'exemple 12. 5,9 de composition solubilisante de l'exemple 12 permettent la solubilisante composition solubilisation de 1 g d'huile essentielle de romarin. obtient alors une solution parfaitement limpide après 1 minute d'agitation.

25

20

15

#### Exemple 23

#### Composition limpide

- 30 Une composition limpide est réalisée par mélange de :
  - 7,1 g de composition solubilisante de l'exemple 12
  - 3 g d'éthanol
  - 0,3 g de parfum citron citron 19-11454 de Huber de Nose
  - 0,4 g de conservateur (phénonip®)
- 35 Eau osmosée qsp 100 g

#### Composition limpide détergente

- 5 Une composition limpide est réalisée par mélange de :
  - 8,6 g de composition solubilisante de l'exemple 15
  - 4 g d'éthanol
  - 0,5 g d'huile essentielle de pin 34230 (OSF)
  - 0,4 g de conservateur (phénonip®)
- 10 Eau osmosée qsp 100 g.

Cette composition présente d'excellentes propriétés détergentes multi-usages notamment pour le lavage des surfaces lisses.

15

#### Exemple 25

#### Composition limpide détergente

20

Une composition limpide est réalisée par mélange de :

- 8,1 g de composition solubilisante de l'exemple 15
- 0,3 g de dodécyl-sulfate de sodium
- 3 g d'éthanol
- 25 0,5 g d'huile essentielle de pin 34230 (OSF)
  - 0,4 g de conservateur (phénonip®)
  - Eau osmosée qsp 100 g.

---Cette---composition—présente—d'excellentes—propriétés 30 détergentes multi-usages notamment pour le lavage des surfaces lisses.

#### Exemple 26

35

#### Composition limpide détergente

Une composition limpide est réalisée par mélange de :

- 8,6 g de composition solubilisante de l'exemple 15

- 3 g d'éthanol
- 0,5 g d'huile essentielle de citron 9286 (OSF)
- 0,4 g de conservateur (phénonip®)
- Eau osmosée qsp 100 g.

5

Cette composition présente d'excellentes propriétés détergentes multi-usages notamment pour le lavage des surfaces lisses.

10

#### Exemple 27

#### Composition limpide détergente

- 15 Une composition limpide est réalisée par mélange de :
  - 8,1 g de composition solubilisante de l'exemple 15
  - 0,3 g de dodécyl-sulfate de sodium
  - 3 g d'éthanol
  - 0,5 g d'huile essentielle de citron 9286 (OSF)
- 20 0,4 g de conservateur (phénonip®)
  - Eau osmosée qsp 100 g.

Cette composition présente d'excellentes propriétés détergentes multi-usages notamment pour le lavage des surfaces lisses.

#### REVENDICATIONS

1 - Procédé de préparation d'adjuvant de solubilisation 5 caractérisé en ce qu'il consiste à mettre en contact des huiles de Fusel avec un ou plusieurs sucres réducteurs en présence d'un catalyseur acide, à une température comprise entre 50 et 130°C et en éliminant l'eau du milieu réactionnel jusqu'à obtention d'une solution de glycosides d'alkyle et à séparer les glycosides de cette solution.

2- Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce qu'il consiste, avant la mise en contact avec un ou plusieurs sucres réducteurs, à éliminer les fractions lourdes des huiles de Fusel qui présentent des points d'ébullition supérieurs à 140°C.

15

35

- 3- Procédé suivant l'une des revendication 1 à 2, caractérisé en ce qu'il consiste, avant la mise en contact avec un ou plusieurs sucres réducteurs, à éliminer les fractions lourdes des huiles de Fusel qui présentent des points d'ébullition supérieurs à 140°C par distillation.
- 4- Procédé suivant l'une des revendication 1 à 3, caractérisé en ce qu'il consiste, avant la mise en contact avec un ou plusieurs sucres réducteurs, à éliminer les fractions légères des huiles de Fusel qui présentent des points d'ébullition inférieurs à 100°C.
- 5- Procédé suivant l'une des revendication 1 à 4, caractérisé en ce qu'il consiste, avant la mise en contact avec un ou plusieurs sucres réducteurs, à éliminer les fractions légères des huiles de Fusel qui présentent des points d'ébullition inférieurs à 100°C par distillation.

6- Procédé suivant l'une des revendication 1 à 5, caractérisé en ce qu'il consiste, à utiliser comme sucres réducteurs des pentoses choisis parmi le L-arabinose ou le D-xylose.



7- Procédé suivant l'une des revendication 1 à 5, caractérisé en ce qu'il consiste, à utiliser comme sucres réducteurs du glucose.

- 5 8- Procédé suivant l'une des revendication 1 à 5, caractérisé en ce qu'il consiste, à utiliser comme sucres réducteurs des mélanges de sucres comprenant en poids de 25% à 98% de pentoses, de préférence 60 à 100 % et plus particulièrement 90 à 100% choisis parmi le L-arabinose ou le D-xylose et 2% à 75%, de préférence 0 à 40% et plus particulièrement 0 à 10% d'hexoses choisis parmi le D-glucose, le D-galactose et le D-mannose.
- 9- Adjuvant caractérisé en ce qu'il comprend en poids à 15 l'exception des impuretés :
  - de 0% à 20 % d'un mélange de polyglycosides de formule (I):

$$H_3C-CH_2-O(G_1)_a(G_2)_b(G_3)_c(G_4)_d(G_5)_e$$
 (I)

20

- de 0% à 5% d'un mélange de polyglycosides de formule (II):

$$H_3C-CH_2-CH_2-O(G_1)_a(G_2)_b(G_3)_c(G_4)_d(G_5)_e$$
 (II)

25 - de 0% à 15% d'un mélange de polyglycosides de formule (III):

$$H_3C$$
  
 $H_3C-CH_2-CH_2-O(G_1)_a(G_2)_b(G_3)_C(G_4)_d(G_5)_e$  (III)

- de 20% à 80% d'un mélange de polyglycosides de formule (IV):

$$H_3C$$
  
 $H_3C-CH_2-CH_2-CH_2-O(G_1)_a (G_2)_b (G_3)_c (G_4)_d (G_5)_e$  (IV)

30

- de 10% à 40% d'un mélange de polyglycosides de formule (V):

$$H_3C$$
  
 $H_3C-CH_2-CH_2-CH_2-O(G_1)_a (G_2)_b (G_3)_c (G_4)_d (G_5)_e$  (V)

dans lesquelles  $G_1$ ,  $G_2$ ,  $G_3$ ,  $G_4$ ,  $G_5$  sont indépendamment les uns des autres, des restes d'un ose choisi préférentiellement parmi les hexoses et les pentoses, ces derniers étant choisis préférentiellement parmi l'arabinose et le xylose ; a, b, c, d et e étant égaux à 0 ou à 1, la somme de a, b, c, d et e étant au moins égale à 1. L'ensemble des composés I, II, III, IV et V, hormis les impuretés et d'éventuels glycosides d'alkyle autres que les composés I, II, III, IV et V, représentent 100%.

10

- 10- Adjuvant suivant la revendication 9, caractérisé en ce qu'il comprend au moins en poids :
- de 0% à 20% d'un mélange de polyglycosides de formule (III),
- 15 de 45% à 80% d'un mélange de polyglycosides de formule (IV),
  - de 10% à 40% d'un mélange de polyglycosides de formule (V).
  - 11- Adjuvant suivant la revendication 9, caractérisé en ce qu'il comprend au moins en poids :

20

- de 60% à 75% d'un mélange de polyglycosides de formule (IV),
- de 25% à 40% d'un mélange de polyglycosides de formule (V).
- 12- Adjuvant suivant l'une des revendications 9 à 11, 25 caractérisé en ce qu'il soit dérivé de pentoses choisis parmi le L-arabinose ou le D-xylose.
  - 13- Adjuvant suivant l'une des revendications 9 à 11, caractérisé en ce qu'il soit dérivé de D-glucose.

30

35

14- Adjuvant suivant l'une des revendications 9 à 11, caractérisé en ce qu'il soit dérivé de mélanges de sucres comprenant en poids de 25% à 98% de pentoses, de préférence 60 à 100 % et plus particulièrement 90 à 100% choisis parmi le Larabinose ou le D-xylose et 2% à 75%, de préférence 0 à 40% et plus particulièrement 0 à 10% d'hexoses choisis parmi le D-glucose, le D-galactose et le D-mannose.



- 15- Composition caractérisée en ce qu'elle comprend au moins en poids :
- 10% à 60% d'adjuvant suivant l'une des revendications 9 à 14
- 40% à 90% de tensioactifs non ioniques, anioniques, amphotères, cationiques ou leurs mélanges.
- 16- Composition suivant la revendication 15 caractérisée en ce qu'elle comprend en poids :
- 10% à 60% d'adjuvant suivant l'une des revendications 9 à 14
- 10 40% à 90% de tensioactifs non ioniques.
  - 17- Composition suivant l'une des revendications 15 à 16 caractérisée en ce qu'elle comprend en poids :
  - 10% à 60% d'adjuvant suivant l'une des revendications 9 à 14
- 15 40% à 90% de polyglycosides d'alkyle comportant de 8 à 22 atomes de carbone sur la chaîne alkyle.
  - 18- Composition caractérisée en ce qu'elle comprend en poids :
  - 0,5 à 5% d'adjuvant suivant l'une des revendications 9 à 14,
- 20 2 à 7% de polyglycosides d'alkyle comportant de 8 à 14 atomes de carbone sur la chaîne alkyle,
  - 1 à 10 % d'alcanols linéaires ou ramifiés présentant de 2 à 5 atomes de carbone ou leurs mélanges,
  - 0,1 à 3% de substances actives lipophiles à solubiliser.

25

30

5

- 19- Composition suivant la revendication 18 caractérisée en ce qu'elle comprend en poids :
- 0,5 à 5% d'adjuvant suivant l'une des revendications 7 à 9
- 1 à 10% de polyglycosides d'alkyle comportant de 8 à 14 atomes de carbone sur la chaîne alkyle,
- 1 à 10% d'alcanols linéaires ou ramifiés présentant de 2 à 5 atomes de carbone ou leurs mélanges,
- 0,1 à 2% d'huile essentielle,
- 0 à 0,5% d'agent conservateur.

35

20- Composition suivant la revendication 19 caractérisée en ce que l'huile essentielle est choisie parmi les huiles de pin, de citron, d'orange, de mandarine, de pamplemousse, de lavande, de menthe, de thym, de romarin, d'eucalyptus.

21- Utilisation des adjuvants selon les revendications 9 à 14 en cosmétique, dermo-cosmétique, pharmacie, dans les produits phytosanitaires.

THIS PAGE BLANK (USPTO)